



DEUTSCHES
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 34 20 114.9
②② Anmeldetag: 30. 5. 84
④③ Offenlegungstag: 5. 12. 85

DE 3420114 A1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Scholl, Hans-Joachim, Dr., 5000 Köln, DE

*Cyclodimerisation
mit Fluorid d'Sb(V)*

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Uretidiongruppen aufweisenden Polyisocyanaten

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Uretidiongruppen aufweisenden Polyisocyanaten durch teilweise Dimerisierung der Isocyanatgruppen von organischen Diisocyanaten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wobei man Antimon(V)fluorid als Dimerisierungskatalysator verwendet.

DE 3420114 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanaten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen durch
5 Dimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von organischen Diisocyanaten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen in Gegenwart eines, die Dimerisierung beschleunigenden, Katalysators und Abbruch der Dimerisierungsreaktion beim jeweils erwünschten Dimerisierungsgrad durch Zugabe eines Katalysatorengifts oder
10 destillativer Entfernung des Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Antimon-(V)fluorid verwendet.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsdiisocyanat 1,6-Diisocyanato-hexan verwendet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Beendigung der Dimerisierungsreaktion nicht umgesetztes Ausgangsdiisocyanat durch Dünnschichtdestillation entfernt.
20
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatorengift organische Carbonsäuren, Zinkstaub oder Schwefel
25 verwendet.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

Wr/by-c

Verfahren zur Herstellung von Uretdiongruppen aufweisen-
den Polyisocyanaten

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanaten durch teilweise Dimerisierung der Isocyanatgruppen von organischen Diisocyanaten mit aliphatisch
5 und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen unter Verwendung von Antimon(V)fluorid als Dimerisierungskatalysator.

Verfahren zur Herstellung von Uretdionen durch Dimerisierung von aliphatischen Isocyanaten sind bereits bekannt.
10 Gemäß DE-OS 1 670 720 werden hierzu Phosphine oder Bortrifluorid als Dimerisierungskatalysator verwendet. Ein Nachteil dieser Katalysatoren ist die Bildung von beträchtlichen Mengen an Isocyanuraten als Nebenprodukte bei der Dimerisierungsreaktion. Gemäß DE-OS 3 227 779
15 werden zur Dimerisierung von ganz speziellen Ausgangsdiisocyanaten (Diisocyanatohexane mit verzweigter Kohlenstoffkette) spezielle Aminophosphine wie z.B. Tris-(dimethylamino)-phosphin als Dimerisierungskatalysator eingesetzt, die, der Aussage dieser Veröffent-

lichung folgend, die Dimerisierung dieser speziellen Ausgangsdiisocyanate bei wesentlich verbesserter Ausbeute an Uretdiongruppen gestatten. Die Herstellung von Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis anderer aliphatischer bzw. cycloaliphatischer Diisocyanate als den genannten sehr speziellen Verbindungen ist in dieser Vorveröffentlichung nicht beschrieben.

Es war daher die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, ein neues Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die Dimerisierung beliebiger organischer Diisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen in hohen Ausbeuten ohne die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten gestattet.

Diese Aufgabe konnte mit dem nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Uretdiongruppen aufweisenden Polyisocyanaten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen durch Dimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von organischen Diisocyanaten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen in Gegenwart eines, die Dimerisierung beschleunigenden, Katalysators und Abbruch der Dimerisierungsreaktion beim jeweils erwünschten Dimerisierungsgrad durch Zugabe eines Katalysatorengifts oder destilla-

tiver Entfernung des Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Antimon(V)fluorid verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Teildimerisierung beliebiger organischer Diisocyanate mit
5 aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Ausgangsdiisocyanate sind insbesondere aliphatische oder cycloaliphatische Diisocyanate eines über
10 139, vorzugsweise von 140 bis 250 liegenden Molekulargewichts wie z.B. Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Dodecanmethylen-diisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI), Perhydro-2,4- und/oder -2,6-diisocyanato-
15 toluol oder Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanatodiphenylmethan oder beliebige Gemische dieser Diisocyanate.

Besonders bevorzugt wird 1,6-Diisocyanatohexan (Hexamethylen-diisocyanat) als Ausgangsdiisocyanat eingesetzt.
20 setzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise lösungsmittelfrei innerhalb des Temperaturbereichs von 0 bis 80°C, insbesondere von 10 bis 50°C durchgeführt.

Der erfindungswesentliche Katalysator, Antimon(V)fluorid, stellt eine bekannte Chemikalie dar und ist beispielsweise in "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", 8. Auflage, Systemnummer 18 (1949), Seite 401 beschrieben. Der Katalysator wird in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Ausgangsdiisocyanat eingesetzt.

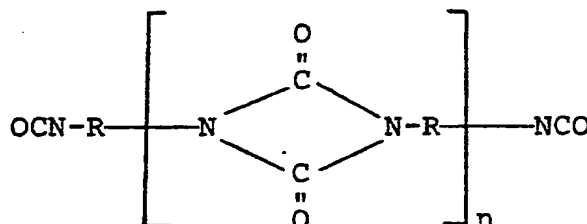
Die Dimerisierungsreaktion wird vorzugsweise innerhalb der genannten Temperaturbereiche bis zum Erreichen eines Dimerisierungsgrads von 5 bis 35, vorzugsweise 10 bis 25 % durchgeführt. Unter "Dimerisierungsgrad" ist hierbei der Prozentsatz der Isocyanatgruppen im Ausgangsdiisocyanat zu verstehen, die in Uretidiongruppen überführt werden. Der Dimerisierungsgrad kann während der Dimerisierungsreaktion beispielsweise durch fortlaufende Bestimmung des Brechungsindex' oder des NCO-Gehalts des Reaktionsansatzes verfolgt werden.

Nach Erreichen des gewünschten Dimerisierungsgrades wird die Dimerisierungsreaktion vorzugsweise durch Zugabe eines Katalysatorengifts abgebrochen. Der Abbruch der Dimerisierungsreaktion kann jedoch auch durch destillative Entfernung des Dimerisierungskatalysators, beispielsweise zusammen mit überschüssigem, nicht umgesetztem Ausgangsdiisocyanat erfolgen. Im allgemeinen wird, abhängig von der Katalysatormenge und der Reaktionstemperatur, der angestrebte Dimerisierungsgrad innerhalb der obengenannten Bereiche nach einem Zeitraum von 3 bis 72 Stunden erreicht.

- Geeignete Katalysatorengeifte sind alle beliebigen Verbindungen, die, wie in der obengenannten Literaturstelle angegeben, mit Antimon(V)fluorid chemische Umsetzungen eingehen oder Antimon(V)fluorid an ihrer Oberfläche adsorptiv binden. Hierbei evtl. entstehende Feststoffanteile können beispielsweise durch Filtration aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Geeignete Katalysatorengeifte sind beispielsweise beliebige organische Carbonsäuren, d.h. beliebige organische Verbindungen, die mindestens eine freie Carboxylgruppe aufweisen wie z.B. Weinsäure, Phthalsäure, Benzoesäure oder das Mono-Kaliumsalz der Weinsäure, Zinkstaub oder Schwefel. Besonders bevorzugt wird das Mono-Kaliumsalz der Weinsäure als Katalysatorgift verwendet. Die Menge des Katalysatorgifts wird vorzugsweise so bemessen, daß es zur vollständigen "Neutralisation" des Katalysators ausreicht. Diese Menge kann beispielsweise durch einen orientierenden Vorversuch ermittelt werden.
- Die Verfahrensprodukte können gewünschtenfalls im Anschluß an die Dimerisierungsreaktion von nicht umgesetztem Ausgangsdiisocyanat bis zu einem Restgehalt von weniger als 1 %, bezogen auf Gesamtgemisch, durch Dünnschichtdestillation befreit werden. Wie bereits angedeutet, kann diese destillative Entfernung von nicht umgesetztem Ausgangsdiisocyanat auch mit dem Abbruch der Dimerisierungsreaktion durch destillative Entfernung des Katalysators kombiniert werden. Diese

Art der Beendigung der Dimerisierungsreaktion ist jedoch im Vergleich zur Zugabe eines Katalysatorengifts weniger bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte stellen auch nach Entfernung des überschüssigen Ausgangsdiisocyanats bei Raumtemperatur niedrigviskose Substanzen dar, die laut IR-spektroskopischem Befund keine Isocyanuratgruppen aufweisen. Der NCO-Gehalt liegt nur geringfügig (bis max. 20 %) unterhalb des theoretischen Werts, der sich aus der Formel



mit $n = 1$ errechnet. In dieser Formel steht R für den indifferenten Rest des Ausgangsdiisocyanats $\text{R}(\text{NCO})_2$. Diese geringfügige Abweichung vom theoretischen Wert ist auf das Vorliegen von oligomeren Urettdiisocyanaten ($n = \text{ganze Zahl größer als 1, vorzugsweise 2 bis 5}$) zurückzuführen.

Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte können selbstverständlich in an sich bekannter Weise mit geeigneten Blockierungsmitteln für Isocyanatgruppen wie z.B. Phenol, ϵ -Caprolactam, Malonsäurediethylester oder Acetessigsäureethylester blockiert werden.

Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte bzw. ihre durch die genannte Blockierungsreaktion erhaltenen Derivate stellen wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyurethankunststoffen nach dem Isocyanat-Poly-

5 additionsverfahren dar. Sie eignen sich insbesondere als Isocyanatkomponente in Zweikomponentenpolyurethan-

10 lacken. Wegen des Vorliegens von Uretdiongruppen, die als verkappte Isocyanatgruppen aufzufassen sind, eignen sich die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte insbesondere zur Herstellung von Hitze-vernetzba-

ren Beschichtungen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Prozentangaben betreffen, soweit nicht anderslautend ausgeführt, Gewichtsprozente. Alle Angaben in "Teilen"

15 betreffen Gewichtsteile.

Beispiel 1

100 Teile Hexamethylendiisocyanat und 1 Teil
Antimon(V)fluorid werden 40 Stunden bei Raumtemperatur
gerührt, danach ist der NCO-Gehalt auf 41,9 % ge-
5 fallen. Die Reaktion wird durch Zugabe von 5 Teilen
Zinkpulver gestoppt. Man rührt 2 Stunden nach, fil-
triert ab und erhält nach Dünnschichtdestillation
31 Teile Isocyanatouretidion mit den Daten:

NCO-Gehalt 22,3 %, freies Hexamethylendiisocyanat:
10 < 0,6 %, Viskosität (23°C): 70 mPas.

Beispiel 2

100 Teile Hexamethylendiisocyanat und 0,5 Teile
Antimon(V)fluorid werden 5 Stunden bei 50°C gerührt.
Danach ist der Brechungsindex auf $n_D^{24^\circ\text{C}}$: 1.4610
15 (Anfangswert = $n_D^{21^\circ\text{C}}$: 1.4530) gestiegen und der
NCO-Gehalt auf 43 % abgesunken. Nach Dünnschicht-
destillation erhält man 22 Teile Isocyanatouretidion
mit den Daten:

NCO-Gehalt 22,0 %, freies Hexamethylendiisocyanat:
20 < 1,0 %, Viskosität (23°C): 60 mPas.

Beispiel 3

100 Teile Hexamethylendiisocyanat und 0,8 Teile
Antimon(V)fluorid werden 60 h bei 20°C stehen gelassen.

5 Danach ist der Brechungsindex $n_D^{23^\circ\text{C}}$: 1.4650 gestiegen und der NCO-Gehalt beträgt 39,7 %. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 Teilen Weinsäure-Monokaliumsalz gestoppt. Man rührt 2 h nach, filtriert ab und erhält nach Dünnschichtdestillation 35 Teile Isocyanat-uretdion mit den Daten:

NCO-Gehalt 22,5 %, freies Hexamethylendiisocyanat $< 0,6$ %, Viskosität 70 mPas.